Ueber

Phenantrolchinone.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

HERMANN SCHWABACHER

AUS LONDON.

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. A. Werner.

ZÜRICH.

Druck von A. Markwalder, Bleicherweg 10.

1901.

Ueber

Phenantrolchinone.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

HERMANN SCHWABACHER

AUS LONDON.

AGAD.
BIBL

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. **A. Werner.**

ZÜRICH.

Druck von A. Markwalder, Bleicherweg 10.

1901.

Meinen

lieben Eltern in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt. Es sei mir hier vergönnt, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Werner

den wärmsten Dank auszusprechen für das Interesse, welches er der Arbeit angedeihen liess, sowie für die freundliche Unterstützung, bei der Ausführung derselben.

ZÜRICH, Oktober 1901.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0115

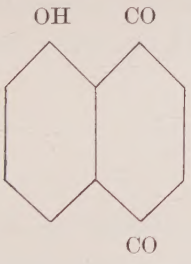
Einleitung.

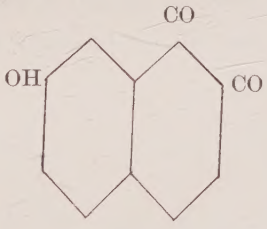
Im Nachfolgenden ist eine vergleichende Betrachtung der Oxychinone, in denen Hydroxyl- und Chinongruppe an verschiedenen Kernen sitzen, gegeben.

Es sind dabei die Oxychinone nach der Zahl der Hydroxylgruppen im aufsteigenden Sinne angeordnet.

Zu den Monoxychinonen gehören ortho- und meta-Oxyanthrachinon, Oxynaphtochinon, Juglon und die Monoxyphenanthrenchinone.

In der Naphtalinreihe kennen wir zwei Monoxyderivate, bei welchen die Chinon- und Hydroxylgruppen nicht am gleichen Kern sitzen, das Oxynaphtochinon oder Juglon und das 1 . 2 . 7 Oxynaphtochinon.





Das Erstere zeichnet sich durch die Leichtigkeit seiner Darstellung aus; es entsteht schon, wenn man eine

Lösung von Naphtochinon an der Luft stehen lässt. Es bildet braunrote Nadeln, Schmelzpunkt 151°, leicht sublimierbar, in Aether und Ligroin sehr schwer löslich. In Alkali löst es sich mit Purpurfarbe auf und geht schon beim Stehen an der Luft in Oxyjuglon über, und zwar findet die Oxydation in demjenigen Kern statt, der die Chinon-Configuration trägt; auch hier wieder erfolgt dieselbe nach der allgemeinen Regel, dass die Wasserstoffatome in demjenigen Kern labil werden, der die Chinonbindungen trägt; hier erinnert es einen an die von Kehrmann angegebenen typischen Beispiele in der Safranin-Reihe.

Es zeichnet sich den anderen Oxychinonen gegenüber dadurch aus, dass es mit alkalischem H_2O_2 zu Oxyphtalsäure oxydiert wird; dagegen wird es mit Salpetersäure in Dinitrooxyphtalsäure oder Juglonsäure verwandelt, was sonst weder in der Anthrachinon noch in der Naphtochinon-Reihe bei den entsprechenden Verbindungen vorkommt. Weitere Beispiele für die Unbeständigkeit des Juglons sind, dass es durch Permanganat vollständig verbrannt wird und durch Kochen mit H_2O_2 einen merkwürdigen Körper [1])

$$C_{20}\ H_{10}\ O_7$$

liefert.

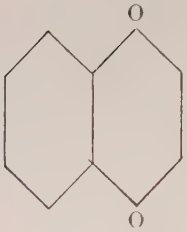
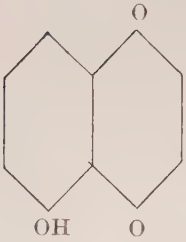
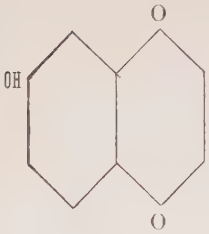
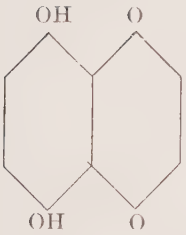
Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich hingegen vollständig. Man erhält dabei eine dunkelgrüne, amorphe

[1]) Comptes rendus 69, 172.

Masse, welche in Wasser und allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist. Die bei diesem Vorgang entstandene Substanz hat keinen scharfen Schmelzpunkt, und lässt sich auch nicht umkrystallisieren. Die Analyse ergab als Formel für diesen Körper $C_{20}H_{10}O_7$. Seine Bildung könnte nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$2\,C_{10}H_6O_3 + 2\,O = C_{20}H_{10}O_7 + H_2O.$$

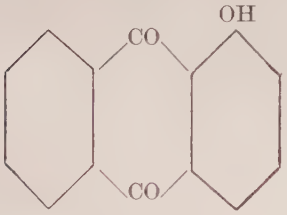
Interessant ist auch die Aehnlichkeit im Aussehen, sowie das Verhalten in manchen chemischen Eigenschaften zwischen Naphtochinon und Juglon; ähnliche Beziehungen gelten auch für Oxynaphtochinon und Oxyjuglon, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist:

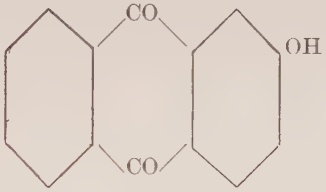
	Beide geben	Mit Wasserdampf	Erhitzen mit Wasser	Alkalische Lösung
 Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$	Gelbe Krystalle Chinon-Geruch	Flüchtig	Zersetzung unter Bildung von amorphen Substanzen	Zersetzt sich an der Luft Rötlichbraun gefärbt
 Juglon $C_{10}H_6O_3$	»	»	»	Purpurrot wird braun
 Oxynaphtochinon $C_{10}H_6O_3$	Gelbe Krystalle Geruchlos	Nicht-flüchtig	Beständig	An der Luft unver-änderlich Rote Farbe
 Oxyjuglon $C_{10}H_6O_4$	»	»	»	Rote Farbe intensiver

Durch Glühen mit Zn-Staub gibt das Juglon Naphtalin und bei der Reduktion Hydrojuglon.

Das zweite Oxynaphtochinon ist nicht eingehender untersucht worden; die Darstellung erfolgt durch Oxydation des Aminodioxynaphtalins mit Eisenchlorid; irgend welche Aehnlichkeit zwischen diesem und dem letztbesprochenen Produkt ist bis jetzt nicht aufgefunden worden. Es zeichnet sich durch vollständige Unlöslichkeit in Aether und durch Unkrystallisierbarkeit aus. Die alkalische Lösung ist rotbraun gefärbt.

In der Anthracenreihe sind nur theoretisch möglich die zwei erwähnten Oxyderivate; beide sind bekannt.



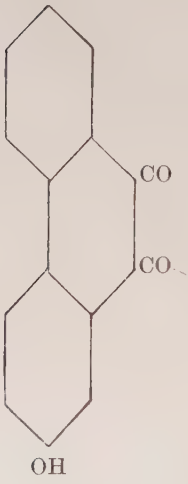


Sie entstehen nebeneinander durch Erhitzen von Phenol und Phtalsäureanhydrid; lassen sich durch Behandeln mit Ammoniak leicht trennen, indem das ortho-Produkt in diesem Lösungsmittel sehr schwer löslich ist, das meta-Produkt hingegen leicht. Beide sind sublimierbar und krystallisieren in zwei Formen, Blätter oder Nadeln von orangegelber Farbe; diese werden von HNO_3 zu Phtalsäure oxydiert. Durch Destillieren mit Zn-Staub

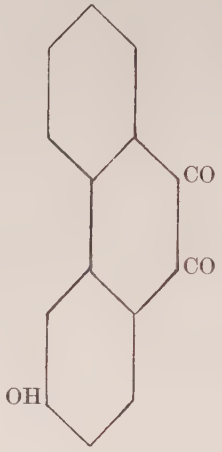
geben beide Anthracen; beide lassen sich leicht aethyliren, acetyliren und bromiren. Das o-Oxyanthrachinon schmilzt bei 190°, das meta- bei 303°.

In der Phenanthrenreihe sind drei Oxychinone bekannt und zwar

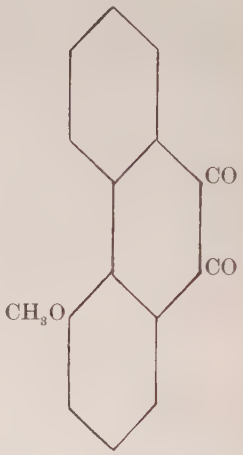
I.



II.



III.



Die zwei ersten werden später eingehend besprochen; das dritte, welches bis jetzt nur in Form seines Methyläthers bekannt ist, wurde von Pschorr synthetisch dargestellt.

Im Allgemeinen lässt sich folgendes zusammenfassen: Die Monoxychinone sind alle gefärbt, geben in Alkali tief gefärbte Lösungen. Mit Ausnahme des o-Oxyanthrachinons und des Juglons liegen die Schmelzpunkte alle sehr hoch. Alle sind in Wasser und Aether sehr schwer löslich oder unlöslich. Anthrachinon, Naphtochinon und

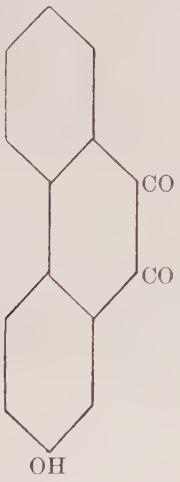
Phenanthrenchinon sind gelb, ihre Hydrooxylderivate gelb bis braun gefärbt.

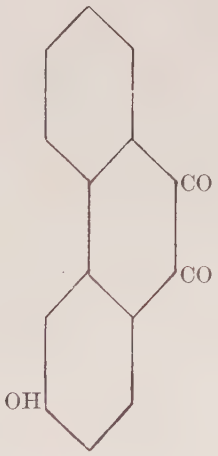
Die alkalischen Lösungen von den ersten zwei Oxychinonen sind violett bis rot, vom letzten grün bezw. rot gefärbt.

Währenddem die Oxyanthrachinone resp. Oxynaphtachinone von Salpetersäure leicht gespalten werden, werden die Oxyphenanthrenchinone verhältnismässig schwer angegriffen.

Theoretischer Teil.

In vorliegender Arbeit befasste ich mich hauptsächlich mit dem Darstellen und Charakterisieren von zwei Oxyphenanthrenchinonen:





Das erste para-Oxyphenanthrenchinon wurde zuerst von Anschütz [1]) dargestellt durch Nitrieren des Phenanthrenchinons, Reduzieren, Diazotieren und Verkochen. Es ist ihm aber scheinbar nicht gelungen, dasselbe rein genug zu erhalten, um einen Schmelzpunkt zu konstatieren; ebenfalls erwähnt er als einziges von ihm dargestelltes Derivat, das Acetylphenanthrolchinon. — Es lässt sich jedoch das Phenanthrolchinon reinigen, indem man es in Natriumbisulfit auflöst und mit Schwefelsäure wieder ausfällt. Obgleich ein scharfer Schmelzpuukt nach dem Umkrystallisieren dieses so gereinigten Produktes sich konstatieren liess, ist es immer noch nicht sicher, ob dass Produkt vollständig rein war; denn durch Kochen des Phenanthrolchinons mit Kalilauge unter Dampfdurchleiten erhielt ich im Destillat in sehr kleinen Mengen ein gelbes Produkt, wahrscheinlich $C_{14}H_6O_4$. Das Phenanthrolchinon habe ich dann sublimiert und aus dem sublimierten Produkt ist es mir nicht gelungen, durch Kochen mit Lauge diesen Körper wieder zu erhalten. Es ist also wohl möglich, dass noch eine Verunreinigung bei dem Phenanthrolchinon dabei ist, welches bei dem Sublimieren verkohlt.

Da aus der gefundenen Formel des Spaltungsproduktes anzunehmen war, dass derselbe von Dioxyphenanthrenchinon herrührte, stellte ich dasselbe dar, um den Versuch damit ausführen zu können. Eine Probe mit

[1]) Ber. 9. 1404.

Alkali gekocht oder in Alkali gelöst und mit Dampf destilliert liess keine Spur der Bildung des gelben Körpers nachweisen.

Nun hat Rekner ein Phenanthrol erhalten, welches er durch Aethylieren, bezw. Methylieren in die entsprechenden Aether übergeführt hat. Das Phenanthrol wurde durch Oxydation in das dazu gehörige Chinon übergeführt; ebenso wurde die Oxydation der Aether ausgeführt. Dieses von Rekner erhaltene Phenanthrolchinon zeigte den gleichen Krystall-Habitus, wie das in Rede stehende Phenanthrolchinon, ebenso stimmten beide in Farbe, in Schmelzpunkt sowohl, als auch in der Farbe der alkalischen Lösungen. Die gleiche Uebereinstimmung liess sich bei den zwei Aethyläthern konstatieren. Es gelang jedoch nicht, die Methyläther von gleichem Schmelzpunkte zu erhalten; das Präparat von Rekner zeigte einen Schmelzpunkt von 170°, während das über Phenantrolchinon erhaltene Präparat bei 159° schmolz.

Die para- resp. 2. Stellung der Hydroxylgruppe wurde in der Weise bewiesen, dass das Nitrophenanthrenchinon nitriert wurde, dies zu Diphensäure oxydiert und diese in Benzidin [1]) übergeführt wurde. Es wurde nun noch versucht, durch Schmelzen des Phenanthrolchinonmethyläthers mit Natronkalk [2]) den Beweis für die oben angeführte Stellung der Hydroxylgruppe zu leisten, und zwar aus folgendem Grunde:

[1]) Ann. 196, 29.

[2]) Siehe Prakt. Teil.

Gräbe[1] hat beim Schmelzen von Phenanthrenchinon mit Natronkalk fast quantitativ reines Diphenyl als Destillat erhalten:

$$C_{12}H_8\begin{matrix}-C-O\\ |\quad |\\ -C-O\end{matrix} + 4\,NaOH = C_{12}H_{10} + 2\,Na_2CO_3 + 2\,H$$

und es war also zu erwarten, dass durch Schmelzen von Phenanthrolchinonmethyläther mit Natronkalk, Oxydiphenylmethyläther erhalten werden sollte.

$$C_{12}H_9\begin{matrix}C=O\\ \\ C=O\\ O.CH_3\end{matrix} + 4\,NaOH = C_{12}H_9.O.CH_3 + 2\,Na_2CO_3 + 2\,H$$

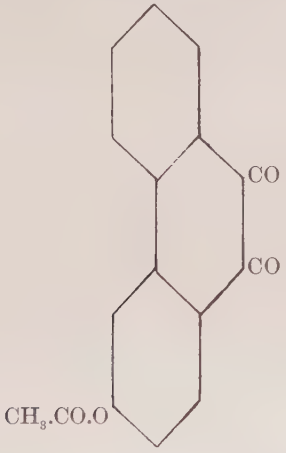
Es war also denkbar, dass durch Schmelzen von Phenanthrolchinonmethyläther man das para-Methoxydiphenyl erhalten sollte. Ich führte also diese Schmelze aus, erhielt aber als Destillat eine so kleine Ausbeute, dass es mir nicht möglich war, eine Analyse auszuführen. Ich versuchte daher, das para-Methoxydiphenyl darzustellen; jedoch gelang es mir nur, das Dimethoxydiphenyl zu erhalten. Es ist aber von Rekner para-Methoxydiphenyl auf anderem Wege dargestellt worden und es hat sich durch Vergleichung der Schmelzpunkte gezeigt, dass das durch Schmelzen des Phenanthrolchinonmethyläthers mit Natronkalk erhaltene Produkt doch nicht identisch war mit dem synthetisch gewonnenen para-Methoxydiphenyl.

[1]) Ber. 6, S. 63.

In Bezug auf die Darstellung des para-Phenanthrolchinonmethyläthers muss ich erwähnen, dass es mir trotz vieler Versuche nicht gelingen wollte, den Methyläther nach den bisher gebräuchlichen Methoden, z. B. mit Natrium, Methylalkohol und Jodmethyl zu gewinnen.

Erst nachdem ich die in der letzten Zeit von Uhlmann angegebene Methylierungsmethode anwendete, durch Ausschütteln in alkalische Lösung mit Dimethylsulfat. konnte ich den para-Phenanthrolchinonmethyläther darstellen.

Das zweite Phenanthrolchinon wurde zuerst in Form ihres Acetylproduktes von Löwenstein[1]) dargestellt, und

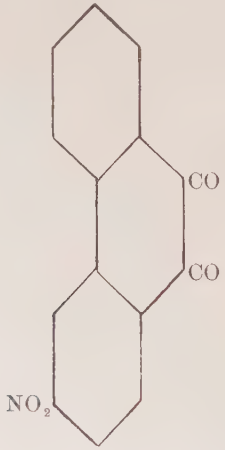


zwar aus dem Phenanthrol, das durch Verschmelzen des schwer löslichen phenanthrensulfosauren Kaliums mit Aetzkali erhalten wurde. Er stellte zuerst das Acetyl-

[1]) Inaugur.-Dissert., Zürich 1898.

derivat dar und oxydierte dann zum Chinon. Wir haben dagegen zuerst das Nitrochinon dargestellt und daraus auf übliche Weise das Oxyphenanthrolchinon gewonnen. Um die Darstellung hier in kurzen Zügen anzugeben, sei Folgendes erwähnt; sie wird eingehend im Praktischen Teil besprochen. Bromiert man Phenanthren in ätherischer Lösung, so entsteht das Dibromid. Dieses kann nun durch Erwärmen unter Abspaltung von Bromwasserstoff direkt in Monobromphenanthren übergeführt werden.

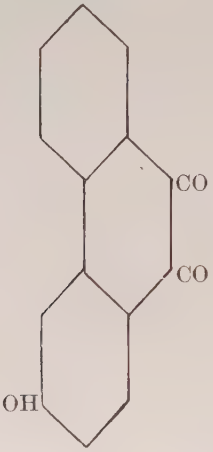
Interessant ist nun die Nitrierung; denn es entsteht stets das gewünschte Nitrophenanthrenchinon in kleinen Mengen — hauptsächlich aber Nitrobromphenanthren, welches durch Lösen in Schwefelkohlenstoff von Nitrophenanthrenchinon getrennt wurde.



Von diesem Punkte an lassen sich die verschiedenen Eigenschaften der zwei Oxyphenanthrenchinonen sehr schön konstatieren.

	Nitrophen.-Chinon	Amidophen.-Chinon	Oxyphen.-Chinon	Alk.-Lösung gefärbt	Acetylphen. Chinon
	Goldgelbe Blätter S.-Pkt. 257°	Schwarzviolette Nadeln S.-Punkt über 320°	Schwarzbraune Nadeln S.-Pkt. 283°	Verd. Lösung blau Conc. Lösung grün	Gelbe Blättchen S.-Punkt 208—210°
	Orangerote Nadeln S.-Pkt. 275°	Dunkelrote Nadeln S.-Pkt. 254°	Rote Nadeln —	Purpurrot —	Goldgelbe Nadeln S.-Punkt 200—201°

Das 3. Oxyphenanthrenchinon lässt sich nicht

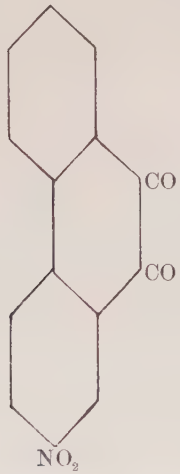


methylieren, merkwürdig leicht dagegen acetylieren, wie aus der im Praktischen Teil beschriebenen Darstellung zu entnehmen ist.

Praktischer Teil.

p.-Nitrophenanthrenchinon.

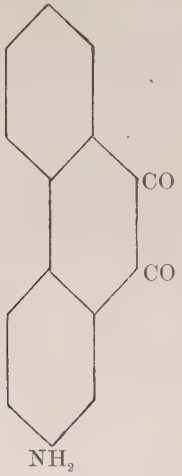
20 gr Phenanthrenchinon werden mit 600 cm^3 HNO_3 1.4—20 Minuten lang gekocht und das Produkt in Wasser gegossen. Es entsteht so ein gelber flockiger



Niederschlag, aus welchem man beim Umkrystallisieren aus Eisessig goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 257° in einer Ausbeute von 65 % erhält.

p.-Amidophenanthrenchinon.

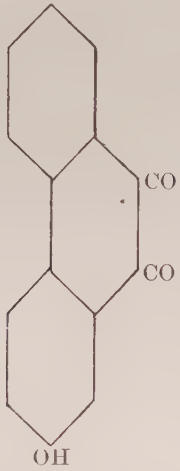
Das so erhaltene Nitro-Produkt wird mit concentrierter Salzsäure zu einem Brei angerührt, dann auf je



1 gr Nitrophenanthrenchinon 1 gr Zinn zugesetzt und das Ganze so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis das zuerst braun gewordene Produkt weiss wird. Nun wird abgesaugt, mit Wasser aufgenommen und bis zum Lösen erhitzt. Nachdem nun filtriert worden ist, wird mit Salzsäure stark angesäuert und festes Eisenchlorid zugesetzt, wodurch zunächst ein dunkelgrüner Niederschlag gebildet wird, dessen Farbe jedoch auf Zusatz von mehr $Fe\,Cl_3$ plötzlich in braunrot umschlägt. Nach dem Absaugen bildet sich beim Waschen mit Wasser aus dem salzsauren Amidophenanthrenchinon sofort die schwarzviolette Base. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sie leicht in langen, schwarzvioletten Nadeln. Schmelzpunkt über 320°.

p.-Phenanthrolchinon.

Die so gereinigte Base wird mit verd. H_2SO_4 aufgenommen, wobei man eine braungelbe Lösung erhält,



und setzt unter starkem Schütteln tropfenweise Nitritlösung zu (Tüpfelprobe mit Jodstärkepapier). Es geht hierbei ein Teil des schwefelsauren Salzes in Lösung; man saugt daher ab und wiederholt das Ganze so oft, bis alles in Lösung ist. Die hellgelben Diazolaugen werden nun gekocht, wobei sie sich langsam dunkelrot färben und das Kochen so lange fortgesetzt, bis das Oxychinon anfängt, sich abzuscheiden. Beim Erkalten fällt dann alles als ein braunrotes Pulver aus. Zum Reinigen wird mit Bisulfitlösung aufgenommen unter schwachem Erwärmen, und nach dem Erkalten wieder gefällt. Es krystallisiert das Produkt ziemlich schwer, jedoch gut auf folgende Weise:

Das Oxychinon wird zuerst vorsichtig sublimiert, wobei man braungelbe Nadeln erhält; es tritt auch Verkohlung dabei ein. Das Umkrystallisieren geschieht nun am besten folgendermassen:

Man löst in wenig Eisessig, filtriert, setzt zu der heissen Lösung Wasser zu, bis die Substanz eben wieder ausfallen will und kocht, bis die Lösung wieder ganz klar geworden ist. Aus der kirschrot gefärbten Lösung erhält man so kleine, schwarzbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 293°.

Ich erhielt aus 25 gr Phenanthrenchinon eine Ausbeute von 6,5 gr Phenanthrolchinon. In concentrierter Kalilauge färbt sich Phenanthrolchinon tiefgrün, in verdünnter Kalilauge blau.

Kochen des Phenanthrolchinons in Alkali.

Das Phenanthrolchinon wird in eine 10 %ige Kalilauge-Lösung gebracht, auf 5 gr Phenanthrolchinon ca. 200 cm^3 Lauge und dann so lange unter Dampfdurchleiten gekocht, bis im Destillat nichts mehr von der gelben krystallinischen Substanz übergeht oder nichts mehr im Kühler sich absetzt; dabei geht die Lösung allmählich von der grünen in eine braune Farbe über. Das Produkt wird dann abgesaugt und aus Alkohohl umkrystallisiert, wobei man lange gelbe Nadeln (Schmelzpunkt 123°) erhält. Ausbeute 15 %.

Analyse.

0,1028 gr Substanz ergaben 0,267 gr CO_2
0,0362 » H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_6O_4$	Gefunden:
C = 70,58 %	70,826 %
H = 2,52 %	3,91 %.

Darstellung des Semicarbazids des Körpers.

Das Produkt wurde in Alkohol gelöst, auf ein Molekül ein Molekül Semicarbazid, gelöst in einer ganz concentrierten Lösung von Natrium-Acetat, zugesetzt und drei Stunden am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol etwas abgedampft, abfiltriert und beim Erkalten erhielt ich kleine, weisse Kugeln.

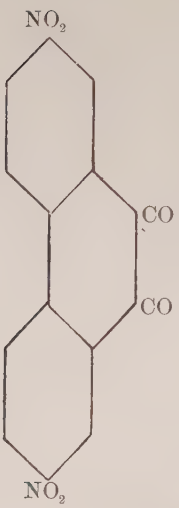
Stickstoff-Analyse:

0,1828 gr Substanz — auf 760 mm und 0° berechnet — ergaben 24,95 cm^3 = 15,8 %.

Berechnet für $C_{15}H_7O_3N_3$	Gefunden:
N — 15,71 %	15,8 %.

Darstellung des p.-Dioxyphenanthrenchinons.

Dinitrophenanthrenchinon. 20 gr Phenanthrenchinon wurden mit 600 cm^3 eines Gemisches gleicher Teile rauchender und concentrierter (Spez. Gew. 1,4) Salpetersäure eine halbe Stunde lang gekocht, die Lösung mit



Wasser gefällt und das erhaltene Produkt aus Eisessig umkrystallisiert, wobei ich goldgelbe Blätter erhielt vom Schmelzpunkt 301 °.

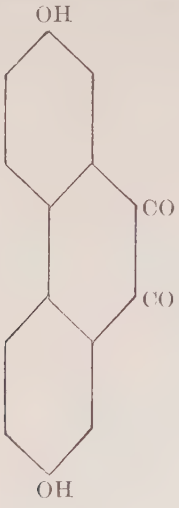
Diamidophenanthrenchinon.

10 gr Dinitrophenanthrenchinon werden mit 150 bis 200 cm^3 HCl zu einem Brei angerührt, 15 gr Sn zugesetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Zunächst färbt sich die Masse rot, wird aber nach längerem Erhitzen ganz weiss. Man beendigt nun die Reaktion und schüttelt so lange mit Wasser aus, bis alles in Lösung gegangen ist. Der gelben, wässerigen Lösung wird dann so lange Salzsäure zugesetzt, bis die entstehende Fällung fast verschwindet und die Lösung gerade noch trüb bleibt; dann wird festes Eisenchlorid zugesetzt. Es färbt sich die Lösung tiefbraun, wird aber auf Zusatz von mehr Eisenchlorid wieder hell, und es fällt das salzsaure

Amidophenanthrenchinon als orangegefärbtes Pulver aus. Nach einigen Stunden Stehens wird die Fällung abgesaugt. Behandelt man den Rückstand mit Wasser, so bildet sich sofort die freie Base, das Amidophenanthrenchinon, welches schwarzviolett gefärbt ist, und welches in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Um also dieses Lösen in Wasser, beim Gewinnen der Base, zu vermeiden, wurde das salzsaure Salz mit einem Sodabrei verrieben, bis die Orangefarbe ganz verschwunden war, dann wieder abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Ich erhielt so ein schwarzviolettes Pulver aus Wasser oder Alkohol in schönen Nadeln krystallisiert.

Dioxyphenanthrenchinon.

Das Diamidophenanthrenchinon wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, zuerst gut geschüttelt und

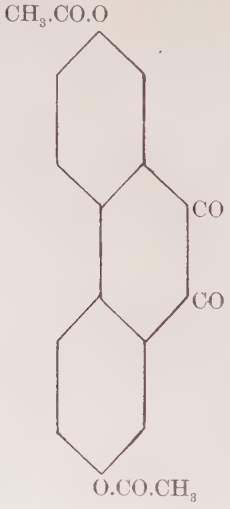


so lange Natriumnitrit-Lösung zugesetzt, bis alles in Lösung gegangen war. Die hellgelbe Diazolösung wurde dann abfiltriert und dann so lange erhitzt, bis aus der zunächst braunrot gewordenen Lösung das Dioxyphenanthrenchinon anfing, sich auszuscheiden. Nach dem Erkalten war das ganze Dioxychinon als braunrotes Pulver ausgeschieden. Es sublimiert in dunkelroten Nadeln unter Verkohlung und löst sich mit brauner Farbe in Alkali auf.

Eine Probe mit Alkali gekocht oder in Alkali gelöst und mit Dampf destilliert, liess keine Spur der Bildung des gelben Produktes, welches auf diese Weise aus dem 2. Oxyphenanthrenchinon erhalten wurde, nachweisen.

Diacetyldioxyphenanthrenchinon.

Das Dioxyphenanthrenchinon wurde mit Essigsäureanhydrid drei Stunden erhitzt. Das Produkt wurde



aus Eisessig umkrystallisiert und ich erhielt kleine gelbe Nadeln, über 300° schmelzend.

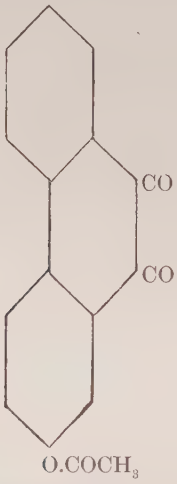
Nitrierungsversuche des Phenanthrolchinons.

Zunächst wurde das Phenanthrolchinon mit ganz wenig HNO_3 (1,4) erwärmt. Schon nach kurzer Zeit färbten sich Substanz und Lösung tief rot, indem etwas in Lösung ging, fiel aber beim Erkalten wieder aus. Dies wurde dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen; dabei fing die Substanz sofort an dunkel zu werden, färbte sich zuerst bräunlich, dann schwarzbraun. Auf Thon gestrichen behielt die Substanz die schmutzigbraune Farbe und schien sich vollständig zersetzt zu haben. Ich wiederholte nun den Versuch und goss das Nitrierungsprodukt direkt auf einen Thonteller; sobald jedoch die Säure eingetrocknet war, trat dieselbe Farbenänderung ein; es ging also scheinbar die gleiche Zersetzung vor sich. Ich machte hierauf noch verschiedene Versuche mit Aenderung der Erhitzungsdauer, der Temperatur und der Säure-Concentration, auch den Versuch, das Produkt mit Alkohol und Aether gleich auszuwaschen und dann direkt mit Eisessig aufzunehmen, jedoch immer mit gleichem Erfolg der scheinbaren Zersetzung an der Luft.

---

p.-Acetylphenanthrolchinon.

Das Phenanthrolchinon wurde auf dem Wasserbade drei Stunden mit Essigreanhydrid erhitzt, die Lösung in Wasser gegossen und das Produkt aus Eisessig um-



krystallisiert. Ich erhielt kleine gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 208 –210 °. Löst man das Acetylprodukt in Bisulfitlösung und fällt mit Schwefelsäure wieder aus, so wird die Acetylgruppe abgespalten und man erhält wieder Phenanthrolchinon.

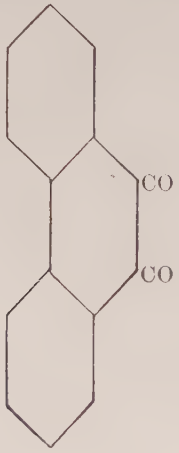
Analyse.

0,1265 gr Substanz ergaben 0,3644 gr CO_2
0,0455 » H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4$	Gefunden:
C = 78,35 %	78,68 %
H = 4,00 %	3,75 %.

Benzoylphenanthrolchinon.

Phenanthrolchinon wurde in 10 % Kalilauge gelöst, die Lösung filtriert und mit kl. Ueberschuss an Benzoylchlorid gut durchgeschüttelt. Nach 2stündigem Stehen



wurde das ausgefallene Produkt nach Absaugen und Waschen aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält ein orangegefärbtes Pulver. Trotz Anwendung verschiedener Lösungsmittel wollte es mir nicht gelingen, die Substanz zu krystallisieren.

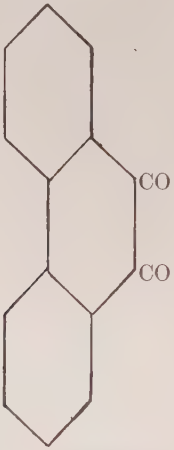
Analyse.

0,1578 gr Substanz ergaben 0,4622 gr CO_2
0,0599 » H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 79,59 %	79,84 %
H = 4,07 %	3,65 %.

Benzolsulfosäurephenanthrolchinon.

Die Darstellung geschieht unter Anwendung von Benzolsulfosäurechlorid auf gleiche Weise wie vorher.



Ich erhielt ein hellbraunes Pulver; aber auch hier blieben alle Krystallisationsversuche ohne Erfolg.

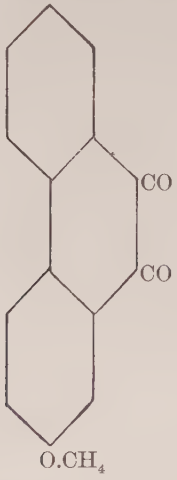
Analyse.

0,1189 gr Substanz ergaben 0,2859 gr CO_2
0,0375 » H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_5S$
C = 65,85 %	C = 65,49 %
H = 3,29 %	H = 3,51 %
S = 8,79 %	S = 8,38 %.

Phenanthrolchinon-Methyläther.

5 gr Phenanthrolchinon wurden in 10 %iger KOH gelöst und unter Umschütteln 5 gr Dimethylsulfat zugesetzt. Nach kurzer Zeit fällt der Methyläther als rotes



Pulver aus. Nach Absaugen und Auswaschen, aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, erhält man kleine, rote Nadeln vom Schmelzpunkt 159°.

Die alkalische Lauge kann nun angesäuert werden und das unveränderte Phenanthrolchinon zur neuen Methylierung verwendet werden. Der erhaltene Methyläther ist schwer löslich in Aether, dagegen leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln.

Analyse:

0,1141 gr Substanz ergaben 0,3165 gr CO_2
0,4660 » H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3$
C = 75,65 %	C = 75,63 %
H = 4,52 %	H = 4,20 %.

Destillation des Phenanthrolchinon-Methyläthers mit Natronkalk.

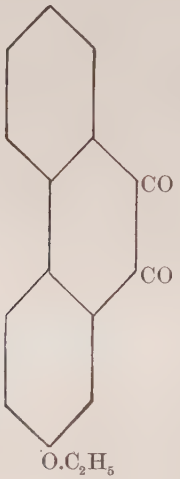
Phenanthrolchinon-Methyläther wurde mit 15facher Menge Natronkalk zerrieben und das Gemisch dann in einer mit gekühlter Vorlage versehenen Retorte stark geglüht. Schon nach kurzer Zeit begann die Sublimation, und zwar war das Produkt anfangs schwach gelb, später tief rot gefärbt. Nach etwa $^1/_4$ stündigem starken Glühen war der Prozess beendigt. Ich filtrierte das Destillat von dem mit übergegangenem Wasser ab und krystallisierte aus Alkohol um. Im abgeschiedenen Produkt zeigten sich neben weissen auch gelbe Kryställchen, und es gelang, dieselben durch fractionierte Krystallisation zu trennen, indem die gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 70—72° schwerer löslich sind wie das Produkt, die ich aus Alkohol dann als undeutliche Kryställchen erhielt durch Sublimieren in kleinen Blättchen; Schmelzpunkt 102—103°. Die Ausbeute war jedoch so gering, dass ich, obgleich über 20 gr Phenanthrolchinon-Methyläther verarbeitet wurden, noch lange nicht genügend Material vorliegend hatte, um Analysen ausführen zu können. Um also p-Methoxydiphenyl sicher konstatieren zu können, stellte ich dasselbe zunächst synthetisch dar.

Die Darstellung des p.-Methoxyldiphenyls wurde auf folgende Weise versucht: (wie aber schon im theoretischen Teil bemerkt, stellte es sich heraus, dass das erhaltene Produkt Dimethoxydiphenyl sei).

20 gr Diphenyl wurden mit 60 gr concentrierter H_2SO_4 zunächst auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Schmelze und dann auf freier Flamme so lange erhitzt, bis alles in Lösung gegangen war, d. h. bis sich nicht mehr zwei Schichten erkennen liessen. Nun wurde mit Wasser verdünnt und mit frisch gefälltem Cu O gekocht. Die blau gefärbte Lösung wurde dann eingedampft, um das Cu-Salz in Form kleiner, bläulich gefärbter Kryställchen zu erhalten; diese wurden abgesaugt, wieder aufgelöst, und die Lösung so lange mit KOH versetzt, bis alles Cu O ausgefallen war. Die Lösung wurde nun nach Absaugen des Kupferoxyds wenig eingedampft und das ausgefallene Produkt mit Aetzkali verschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und mit verdünnter Säure gefällt. Ich erhielt so eine schwachgrau gefärbte Masse, welche beim Umkrystallisieren aus Alkohol kleine, weisse Nadeln ergab (265°). Dies wurde nun in Kalilauge gelöst, mit Dimethylsulfat versetzt und gut geschüttelt. Der Methyläther fiel als etwas gräulich gefärbtes Pulver aus, und ich erhielt nach Umkrystallisieren aus Alkohol grosse, farblose Blätter; S.-Pkt. 168°.

Phenanthrolchinonäthyläther.

5 gr Phenanthrolchinon wurden in 500 cm^3 gut getrocknetem Alkohol gelöst, 0,5 gr Natron — wodurch sich die Lösung tiefblau färbt — und dann 5 gr C_2H_5J



zugesetzt. Nach kurzem Stehen im geschlossenen Kolben schlägt die Farbe in Grün um; man lässt aber so lange (8—10 Tage) stehen, bis alles braun gefärbt worden ist. Nun erhitzt man so lange auf dem Wasserbade, bis aller Alkohol verdampft ist, verdünnt stark mit Wasser und kocht, bis sich kein Geruch von C_2H_5J mehr wahrnehmen lässt. Nach dem Abkühlen schüttelt man mit Alkali aus, um unverändertes Phenanthrolchinon zu entfernen und äthert aus. Die orangerot gefärbte Lösung wird dann gewaschen, getrocknet und der Aether abdestilliert.

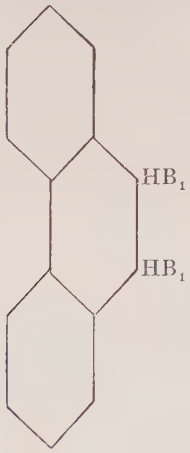
Analyse.

0,1457 gr Substanz ergaben	0,4059 gr CO_2
	0,0679 » H_2O.
Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3$
75,82 %	C = 76,18 %
5,02 %	H = 4,76 %.

Darstellung eines zweiten Phenanthrolchinons.

Phenanthrendibromid.

100 gr Phenanthren werden über dem Wasserbade unter Erwärmen in wenig Aether von 500—600 cm^3 gelöst; es soll nach dem Erkalten alles eben noch in

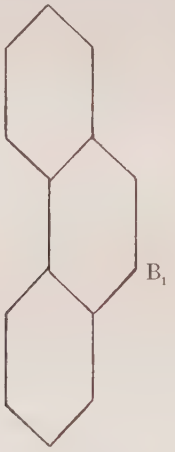


Lösung bleiben. Zu der klaren Lösung werden nun unter beständigem Schütteln 90 gr Brom tropfenweise zugesetzt, jedoch ohne dass sich die Lösung dabei erwärmen darf, Man beobachtet zunächst die Abscheidung

eines roten Oeles,[1]) später dann einen gelblichen Niederschlag, teils krystallinisch, teils als Pulver. Man lässt ca. 4 Stunden stehen, saugt dann ab und erhält durch gutes Waschen mit Aether das Dibromphenanthren als schneeweissen Körper.

Monobromphenanthren.

Dibromphenanthren wird so lange in einer Porzellanschale über dem Wasserbade erhitzt, bis sich keine Dämpfe von Bromwasserstoff mehr entwickeln.



Die geschmolzene Substanz trennt sich in zwei Schichten: oben eine gelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, unterhalb ein violettes Oel. Man entfernt letzteres durch Aufsaugen mit Filtrierpapier und krystallisiert die erstarrte Masse aus Eisessig um. Man erhält so Monobrom-

[1]) Durch die Untersuchungen von Ney als Phenanthren bekannt.

phenanthren in langen, farblosen Nadeln; Schmelzpunkt 63°.

Zum Weiterverarbeiten ist aber das Umkrystallisieren nicht notwendig. Aus 400 gr Phenanthren gewann ich so 186 gr Monobromphenanthren.

Nitrieren des Monobromphenanthrens.

Das Monobromphenanthren wurde in Portionen von 46 gr in je 650 cm^3 Eisessig gelöst, durch Erwärmen auf dem Wasserbade, und zu jeder Portion 120 cm^3 eines Gemisches von 100 cm^3 HNO_3 (Spez. Gew. 1,4) auf 10 cm^3 rauchender Salpetersäure zugesetzt. Nun wurde in Zeiten von 15, 25, 35 und 40 Minuten gekocht und stehen gelassen. Nach kurzem Stehen schon fiel ein hellgelber Körper aus, welcher aus Eisessig umkrystallisiert, kleine, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 194—195° ergab. Die rückbleibende Lösung wurde nun mit Wasser ausgefällt; das Praecipitat erwies sich jedoch als nicht homogen, sondern war teilweise gelb, teilweise deutlich orangerot gefärbt. Es wurde daher so lange mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, bis nichts mehr in Lösung ging, und der aus Eisessig umkrystallisierte Rückstand von Nitrophenanthrenchinon einen constanten Schmelzpunkt zeigte. Ich erhielt so schöne, orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 275°, und zwar aus der ersten Portion 2,2 gr, aus den anderen 4,5 gr.

Analyse.

0,1635 gr Substanz ergaben 0,3993 gr CO_2
0,0436 » H_2O.

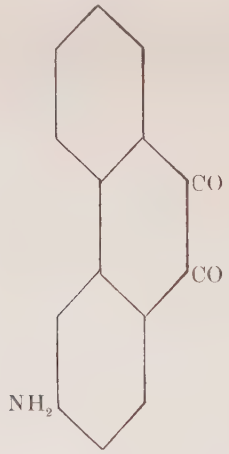
Stickstoffbestimmung.

0,1204 gr ergaben auf 760 mm u. 0° berechnet = 6,3 cm^3N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_7O_4N$
C = 66,06 %	C = 66,4 %
H = 3,10 %	H = 2,76 %
N = 5,59 %	N = 5,53 %.

Amidophenanthrenchinon.

Das so erhaltene Nitrophenanthrenchinon wurde dann der Reduktion unterworfen.



4,5 gr werden mit 5 gr Sn und 80—100 cm^3 Salzsäure versetzt und vorsichtig über freier Flamme erhitzt; nach kurzer Zeit färbt sich die Substanz rotbraun,

schliesslich aber ganz weiss. Das salzsaure Amidochinon wird abgesaugt, sofort mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und so lange geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Man filtriert, setzt dann noch etwas conc. Salzsäure hinzu und dann festes Eisenchlorid, wodurch das Amidophenanthrenchinon als rotes Pulver ausfällt. Nach Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich so dunkelrote Nadeln. (Schmelzpunkt 254°).

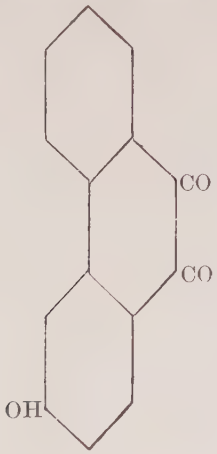
Analyse.

0,1273 gr Substanz ergaben 0,3087 gr CO_2
0,0408 » H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_7O_2N$	Gefunden:
C = 66,36 %	66,15 %
H = 4,03 %	4,19 %
N = 6,27 %	6,14 %.

Phenanthrolchinon.

Amidophenanthrenchinon wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen und unter gutem Schütteln



tropfenweise Nitritlösung zugegeben (Tüpfelprobe mit Jodstärkepapier), wobei alles in Lösung ging. Die hellgelbe Flüssigkeit wurde nun aufgekocht, färbte sich dabei zunächst rot und es fiel dann das Oxychinon als orangegelbes Pulver aus. Es lässt sich das Produkt in roten Nadeln sublimieren; in Kalilauge löst es sich mit purpurroter Farbe auf.

Analyse.

0,1453 gr Substanz ergaben 0,3976 gr CO_2
0,0530 » H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_8O_3$	Gefunden:
C = 75,00 %	74,64 %
H = 3,57 %	3,88 %.

Versuche um die Diazogruppe durch Brom oder Cyan zu ersetzen.

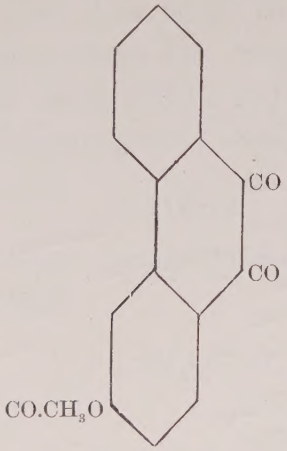
Der klaren Diazolösung, welche sich längere Zeit ohne Zersetzung in der Kälte aufbewahren liess, wurde etwas concentrierte Bromkalilösung und Cu-Pulver zugesetzt und in der Kälte stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren wurde dann der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und die Lösung eingedampft. Das Produkt erwies sich als Phenanthrolchinon, indem es sich mit der charakteristischen roten Farbe vollständig in Alkohol löste.

Das gleiche Resultat erhielt ich, als die Diazolösung nach Zusatz von K Br und Cu-Pulver erhitzt wurde. Nun liess ich die Diazolösung langsam zu einer kochen-

den Lösung von Kupfercyanür zerfliessen. Aber als ich nach dem Abkühlen den Rückstand mit Alkohol auszog und abdampfte, erwies sich auch hier wieder alles als Oxychinon.

Acetylphenanthrolchinon.

Das Phenanthrolchinon wurde in einem Kölbchen mit Essigsäureanhydrid über freier Flamme gekocht, wobei die Säure sich zunächst rötlich färbte und die ganze



Substanz dann in Lösung ging. Beim Abkühlen fiel Acetylphenanthrolchinon in goldgelben Nadeln aus. Nach Ausfällen der Lauge mit Wasser wird abgesaugt, getrocknet, in wenig Essigsäureanhydrid gelöst und rasch gekühlt. Es krystallisierten goldgelbe Nadeln aus dem Schmelzpunkt 200—201°.

Analyse.

0,1287 gr Substanz ergaben 0,3394 gr CN_2
0,0423 » HO_2

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4$	Gefunden:
C = 72,18 %	71,93 %
H = 3,75 %	3,89 %.

Verarbeiten der Schwefelkohlenstofflaugen.

Es wurden alle Schwefelkohlenstofflaugen vereinigt, abdestilliert und das abgeschiedene Produkt abgesaugt. Nachdem noch mit wenig Schwefelkohlenstoff nachgewaschen worden ist, wird nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert. Ich erhielt so hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 194—195°, genau übereinstimmend mit der aus der nitrierten Lösung ausgefallenen Substanz.

Analyse.

0,1870 gr Substanz ergaben 0,3804 gr CO_2
0,0386 » H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_8NO_2Br$	Gefunden:
C = 55,62 %	55,49 %
H = 2,64 %	2,29 %
N = 4,77 %	4,61 %.

Brom-Bestimmung.

0,1321 gr Substanz ergaben 26,38 % Br.
0,0814 gr Og Br.

Br = 26,49 % 26,38 %.